

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 07-330934
(43) Date of publication of application : 19.12.1995

(51) Int.Cl.

C08J 7/14
C08J 7/14
C23F 1/00
C23F 1/16
// C08L 71/12
C08L 77/00

(21) Application number : 06-122362

(71) Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22) Date of filing : 03.06.1994

(72) Inventor : HOYA TAKAO
TANAKA ISAMU

(54) TREATING METHOD FOR SURFACE OF POLYPHENYLENE ETHER-POLYAMIDE ALLOY RESIN MOLDING

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a treating method for the surface of the subject molding whereby a nondefective plated article with an excellent appearance without roughness due to etching can be obtd. even from a resin article stained with oil or hand grease.

CONSTITUTION: In the pretreatment process for plating, a polyphenylene ether-polyamide alloy resin molding is subjected to a surface treatment which comprises three successive steps: the step of etching with an aq. hydrochloric acid soln., the step of degreasing with an aq. surfactant soln., and the step of again etching with an aq. hydrochloric acid soln.

*** NOTICES ***

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A surface treatment method characterized by comprising the following in plating pretreatment to polyphenylene ether / polyamide alloy resin-molding article.
The 1st etching process processed in solution containing chloride.
A degreasing process processed in surface-active agent solution after said 1st etching process.
The 2nd etching process that carries out an etching process again in solution containing chloride after said degreasing process.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. * * * shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to the surface treatment method of polyphenylene ether / polyamide alloy resin (henceforth PPE/PA resin) mold goods.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, many ABS plastics are used as a raw material of plastic plating products. However, ABS plastics are inferior to heat resistance and shock resistance, and cannot be used for the severe product of this demand. On the other hand, PPE/PA resin is excellent in heat resistance and shock resistance, and is used for various uses including automobile exterior parts. About the plating method of this PPE/PA resin, the method of performing the etching process by the mineral acid which does not contain chromic acid without performing a degreasing process is known as shown, for example in JP, 2-38578,A. However, according to the plating method which performed the etching process by the method of starting, when shaping, the oil contamination by subsequent handling, the fat of a hand, etc. adhere, the adhesion strength of a plating film is not obtained but it has the fault of producing bulging. If it degreases before etching like plating of ABS plastics, the problem of poor adhesion and bulging of a plating film will also produce a pure field.

[0003] As other plating methods of PPE/PA resin, the method of processing before etching by a hydrochloric acid aqueous solution in the solution containing chromic acid and sulfuric acid is known, for example as shown in Adhesion Society of Japan Vol.26(No.1).28 (1990). According to this method, the degreasing process by an aquosity surface-active agent can be established as pretreatment. However, since an etching layer becomes deep too much and the PPE/PA resin product which performed the etching process by this method produces surface roughness, it has the fault that the surface appearance of the obtained plating products will be remarkably inferior compared with ABS plating products.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention can improve the fault mentioned above and the good plating products faulty also about the resin product to which oil contamination, the fat of the hand, etc. adhered which are not can be obtained. And it is going to provide the surface treatment method of the PPE/PA resin which can obtain the plating products which have the outstanding surface appearance without etching roughness.

[0005]

[Means for Solving the Problem] A surface treatment method of PPE/PA resin of this invention for solving an aforementioned problem has the following processes. That is, this invention is characterized by that a surface treatment method in plating pretreatment to polyphenylene ether / polyamide alloy resin-molding article comprises the following.

The 1st etching process processed in solution containing chloride.

The degreasing process processed in surface-active agent solution after said 1st etching process.

The 2nd etching process that carries out an etching process again in solution containing chloride after said degreasing process.

[0006] In this invention, polyphenylene ether and polyamide alloy resin. It is a constituent which uses polyphenylene ether and polyamide as the main ingredients. For example, JP,60-58463,A, JP,61-21146,A, JP,61-120855,A, JP,61-296061,A, JP,62-81449,A, JP,62-127339,A, JP,62-240354,A, JP,62-250050,A, JP,62-257962,A, The polyphenylene ether/polyamide composition indicated in each gazette of JP,62-270654.A, JP,62-273256,A, JP,63-10655,A, Patent Publication Showa No. 500771 [59 to], and Patent Publication Showa No. 502195 [61 to] are said.

[0007]

[Function] An example of the embodiment of this invention is explained to process order below. In this invention method, the etching process of the PPE/PA resin-molding article is first carried out by the following three processes.

[0008] That is, as the first process, it is immersed in the solution which carries out 150-300 ml/l content of the chloride 36% at 20-50 ** for 1 to 10 minutes. The surface-active agent of a cation, Nonion, or an anionic system is added by the hydrochloric acid aqueous solution here if needed.

[0009] As an example of the surface-active agent added, octadecyl trimethylammonium chloride, tetradecyldimethylbenzyl ammoniumchloride, oxyethylene dodecyl amine, octadecyl amine acetate, etc. are mentioned as a cation system surface-active agent. As an Nonion system surface-active agent,

polyoxyethylene nonylphenyl ether, polyoxyethylene oleylether, polyoxyethylene mono-laurate, etc. are mentioned. As an anionic system surface-active agent, lauryl ammonium sulfate, sodium dodecylbenzenesulfonate, sodium dioctyl sulfosuccinate, etc. are mentioned. The reattachment of the resin which dissolved by making these surface-active agents contain can be prevented, and adhesion and appearance of a plating tunic can be raised further.

[0010] Mineral salt is added by this etching reagent if needed. As mineral salt, condensed phosphate sodium sulfate (for example, sodium tripolyphosphate, sodium pyrophosphate, etc.), sodium chloride, etc. are mentioned.

[0011] Next, in the second process, it is immersed in the surface-active agent solution which does not contain acid at pH five to 9 temperature of 20-50 ** for 1 to 30 minutes. Although the surface-active agent used here is the same as that of the above-mentioned thing, it is suitably chosen by the kind of dirt of a resin-molding article. For example, noy gene ET135 (made by Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) etc. is added so that it may become 0.5 to 3% of concentration.

[0012] It is immersed in the solution which carries out 150-300 ml/l content of the chloride 36% at 20-50 ** for 1 to 10 minutes as the third process. A surface-active agent and mineral salt as well as the first process are added if needed. The hydrochloric acid concentration of the first process and the third process, the kind of a surface-active agent or mineral salt, and quantity may be the same, or it may be chosen independently, and this point in particular is not restricted.

[0013] After the above-mentioned etching, although sensitization, activation, and nonelectrolytic plating processing are performed one by one by a conventional method, it is preferred after etching to be immersed in an acid aqueous solution before sensitization processing. Although not limited as acid, it is preferred to use the thing of about 10-100 ml/l of chlorides 36%.

[0014] Although sensitization and activation are processings which make palladium used as the catalyst core of nonelectrolytic plating stick to the resin surface, as the disposal method, it is usually used with plastics plating, such as ABS plastics. All of the palladium solution immersion-reduced solution dip coating used for plating of the catalyst accelerator method and a sensitizer-activator process, or polyamide resin, a through hole board, etc. can be used.

[0015] The catalyst said here is colloid of palladium and tin the solution diluted to chlorides or those mixed water solutions, such as chloride or sodium chloride, and as a processing condition, It is good to immerse not less than 20 ** 1 minute or more by 30 or more mg/l of palladium chlorides, 1 g/l or more of stannous chlorides, 30ml (36%HCl)/l. of chloride, or the concentration of not less than 10 g/l of sodium chloride. It is immersed in an accelerator solution after rinsing.

[0016] As an accelerator solution, alkaline aqueous solutions and those mixed water solutions, such as mineral

acid aqueous solutions, such as chloride and sulfuric acid, and those mixed water solutions or sodium hydroxide, and a potassium hydrate, are used. As a processing condition, the solution of hydrochloric acid is 30 ~ 150 ml/l (36%HCl), 20~50 **, and 1 to 10 minutes, and a sulfuric acid solution is good to be immersed [30~60 **] for 1 to 10 minutes 50 to 150 ml/l (98%H₂SO₄). what it rinses after accelerator immersion and is immersed in alkaline solution when the accelerator of aqueous acids is used -- resin of a (post accelerator) and also nonelectrolytic plating -- it is attached and the surroundings improve. As a post accelerator solution, solution, such as sodium hydroxide and a potassium hydrate, can be used and it is good as a processing condition to be Immersed [5~50-g/l / 10~40 **] for 0.5 to 5 minutes. As for the service condition of the accelerator of an alkaline aqueous solution, it is preferred to process sodium hydroxide or 5~50 g/l of potassium hydrates [10~50 ** of] for 1 to 10 minutes.

[0017]As a processing condition of a SENSHTAIZA** activator, after SENSHTAIZA dissolves by chloride (36%HCl) 0.5 ~ 100 ml/l and sets 0.5~50 g/l of stannous chlorides by 1 l. with water, it is immersed 10~40 ** for 0.5 to 10 minutes. Although immersed in an after-rinsing activator, after dissolving 0.05~1 g/l of palladium chlorides in chloride 0.05 ~ 100 ml/l (36%HCl) and doubling with 1 l. with water as an activator, being immersed for 0.5 to 10 minutes is preferred 10~50 **.

[0018]With the palladium solution used for palladium solution immersion-reduced solution dip coating, the thing which dissolved inorganic or organic palladium salt in organic acid, such as mineral acid, such as chloride and nitric acid, or acetic acid, and citrate, or the thing dissolved in the alkaline solution containing the chelating agent of palladium can be used. After rinsing, although immersed in a reduced solution, reducing agents, such as hypophosphorous acid, aminoborane, boron hydride, hydrazine, and formalin, and the solution of those salts can be used for a reduced solution. as desirable conditions -- 0.05~1 g/l of palladium chlorides, and chloride -- 20~40 ** is immersed 0.05 to 200 ml/l for 1 to 10 minutes -- after rinsing and hypophosphorous acid (50% solution) -- it is good to be immersed [20~40 **] for 1 to 10 minutes five to 200 ml/l.

[0019]Nonelectrolytic plating is performed, in order to perform said sensitization and after-activation rinsing and to give conductivity to the resin surface. As electroless plating liquid, all the electroless plating liquid used now [such as an alkaline and neutral copper plating solution or alkalinity, a neutral and acid nickel plating solution, or a non-electrolytic copper nickel plating solution,] can be used.

[0020]Since the resin-molding article to which nonelectrolytic plating was performed by the above processing serves as surface conductivity, it can perform electrolysis plating as well as metal plating below.

[0021]

[Example]An example explains the embodiment of this invention in detail below.
[0022]Injection molding of the example 1 PPE/PA resin (the Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. make, product name remalloy Bx528A-2) was carried out; and a 150x150x3-mm plate was fabricated. The lubricating oil (the Mitsubishi Oil Co., Ltd. make, slide ways 68) was included in gauze as a model of oil contamination, and it applied to the surface of the above-mentioned plate, and was considered as the specimen. The etching process of this specimen was carried out at the following three processes.

[0023]

The first process (etching treatment liquid)
chloride (36%HCl) a 270 ml/l etching reagent (product EP[made from KIZAI, Inc.]-etching GL) -- 400 ml/l tap water [] -- 330 ml -- etching time 5 minutes The etching temperature 35 ** second process (surface-active agent solution)

Surface-active agent (noy gene ET135 by Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) 2% solution Processing time 3 minutes The treatment temperature 40 ** third process (etching treatment liquid)
chloride (36%HCl) a 270 ml/l etching reagent (product EP[made from KIZAI, Inc.]-etching GL) -- 400 ml/l tap water [] -- 330 ml -- etching time 5 minutes Nonelectrolytic plating was performed to the specimen after etching temperature 35 ** etching by the process shown in Table 1. After 50ml (98%H₂SO₄)/l. of sulfuric acid solution performs activation for ordinary temperature and 30 seconds, perform rinsing after rinsing the specimen after nonelectrolytic plating, and with electric acidity-gloss copper sulfate plating liquid. Subsequently to the order of electric semigloss nickel plating and electric lustrous nickel plating, 20

micrometers of copper plating performed 0.3 micrometer of chrome plating for nickel plating with 10 micrometers and also an electric chromium plating solution respectively. Subsequently, 70 ** and 10-hour hot air drying were performed for the specimen which plated, the gloss of the obtained plating article is good — appearance — having excelled. Adhesion strength was as good as 2.2 kg/cm.

[0024]

[Table 1]

表1 エッティング後の無電解メッキ工程表

No.	工程名	処理液品	処理条件
1	ポストリンス	36%塩酸 50ml	室温 1分
2	水洗		
3	触媒付与	EP-アクチGL A* 100ml/l EP-アクチGL B* 100ml/l	30℃ 3分
4	水洗		
5	触媒活性化	EP-アクセGL* 100ml/l	30℃ 3分
6	水洗		
7	化学ニッケル	EP-ナイコGL A* 100ml/l EP-ナイコGL B* 100ml/l	40℃ 3分
8	水洗		

* キザイ株式会社製

[0025] The PPE/PA resin plate which carried out injection molding like example 2 Example 1 was used as 10 round-trip ***** and the specimen to which the fat of the hand was made to adhere in the palm. Plating processing was carried out by Example 1 and the process using this specimen, the gloss of the obtained plating article is good — appearance — having excelled. Adhesion strength was as good as 2.1 kg/cm.

[0026] The plate of PPE/PA resin was fabricated in injection molding like comparative example 1 Example 1, the oil was applied only to the half like Example 1, and it was considered as the specimen. After etching this specimen by a following condition, nonelectrolytic plating was carried out on condition of Table 1, and electroplating was carried out like Example 1, and also 70 ** and 10-hour hot air drying were performed.

[0027]

(Etching condition)
Etching reagent 36% HCl 270 ml/l EP-etching GL 400 ml/l tap water 330ml etching time 10 minutes Etching temperature Although the surface which was excellent in the appearance which is glossy about the field which did not apply an oil was obtained, the plating article obtained 35 **. About the field which applied the oil, most blisters and appearance evaluation is not borne. The field which applied the oil although adhesion strength was as good as 2.5 kg/cm² about the field which did not apply an oil was not able to be evaluated because of bulging.

[0028] The specimen which applied the oil like comparative example 2 Example 1 was created. It was considered as etching time 10 minutes of the first process of Example 1, and the plating article was obtained by the same method as Example 1 except having skipped the third process. Adhesion strength differed from 0.4-1.5 kg/cm² by the place.

[0029] The specimen which applied the oil like comparative example 3 Example 1 was created. The first process was skipped in Example 1 and it plated with the same method as Example 1 except having made etching time of the third process into 10 minutes. When chemical plating was performed, bulging arose, and it did not advance to a next process.

[0030]

[Effect of the Invention] As stated above, by using this invention, the plating article which has the good adhesion strength excellent in appearance quality also about a PPE/PA resin-molding article with adhesion of oil contamination, the fat of a hand, etc. can be manufactured, and the outstanding effect which can abolish

the defect of production is done so.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-330934

(43)公開日 平成7年(1995)12月19日

(51)Int.Cl. ^a	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 7/14	CEZ			
	CFG			
C 23 F 1/00	A 9352-4K			
1/16	9352-4K			
// C 08 L 71/12	LQP			

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-122362
 (22)出願日 平成6年(1994)6月3日

(71)出願人 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
 (72)発明者 保谷 敬夫
 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株
 式会社四日市総合研究所内
 (72)発明者 田中 勇
 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株
 式会社四日市総合研究所内
 (74)代理人 弁理士 大塚 康徳 (外1名)

(54)【発明の名称】 ポリフェニレンエーテル/ポリアミドアロイ樹脂成形品の表面処理方法

(57)【要約】

【目的】 油汚れや手の脂の付着した樹脂製品についても不良のない良好なめっき製品を得ることが出来、かつエッティング荒れのない優れた表面外観を有するめっき製品を得ることが出来るPPE/PA樹脂の表面処理方法を提供すること。

【構成】 ポリフェニレンエーテルとポリアミドアロイ樹脂成形品にエッティング処理する工程を含むめっき前処理工程において、塩酸を含有する水溶液で処理するエッティング工程と界面活性剤水溶液で処理する脱脂工程と、更に塩酸を含有する水溶液で再び処理するエッティング工程とを順次施すポリフェニレンエーテル/ポリアミドアロイ樹脂成形品の表面処理方法。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリフェニレンエーテル/ポリアミドアロイ樹脂成形品に対するめっき前処理における表面処理方法であって、
塩酸を含有する水溶液で処理する第1エッティング工程と、
前記第1エッティング工程の後に界面活性剤水溶液で処理する脱脂工程と、
前記脱脂工程の後に、塩酸を含有する水溶液で再びエッティング処理する第2エッティング工程とを備えることを特徴とするポリフェニレンエーテル/ポリアミドアロイ樹脂成形品の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリフェニレンエーテル/ポリアミドアロイ樹脂（以下PPE/PA樹脂といふ）成形品の表面処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、プラスチックめっき製品の素材としてはABS樹脂が多く用いられている。しかし、ABS樹脂は耐熱性、耐衝撃性に劣り、かかる要求の厳しい製品に用いることが出来ない。一方PPE/PA樹脂は耐熱性、耐衝撃性に優れ、自動車外装部品をはじめ、種々の用途に用いられている。このPPE/PA樹脂のめっき方法については、例えば特開平2-38578号公報に示されているように、脱脂工程を行わずにクロム酸を含まない鉛酸によるエッティング処理を施す方法が知られている。ところが、かかる方法によるエッティング処理を施しためっき方法によると、成形やその後の取扱いによる油汚れや手の脂等が付着した場合めっき膜の密着強度が得られず剥れを生じるという欠点を有する。また、ABS樹脂のめっきのようにエッティングの前で脱脂すると清浄な面もめっき膜の密着不良や剥れという問題が生じる。

【0003】 また、PPE/PA樹脂の他のめっき方法としては、例えば、日本接着学会誌V o 1. 26 (N o. 1), 28 (1990) に示されているように、塩酸水溶液によるエッティング前に、クロム酸、硫酸を含む水溶液で処理する方法が知られている。この方法によれば、前処理として水性界面活性剤による脱脂工程を設けることが出来る。しかしながら、この方法によるエッティング処理を施したPPE/PA樹脂製品はエッティング層が深くなり過ぎ、表面荒れを生じるので、得られためっき製品の表面外観がABSめっき製品に比べ著しく劣ってしまうという欠点を有している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上述した欠点を改良し、油汚れや手の脂等の付着した樹脂製品についても不良のない良好なめっき製品を得ることが出来、かつエッティング荒れのない優れた表面外観を有するめっき

特開平7-330934

2

製品を得ることが出来るPPE/PA樹脂の表面処理方法を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するための本発明のPPE/PA樹脂の表面処理方法は以下の工程を有する。即ち、ポリフェニレンエーテル/ポリアミドアロイ樹脂成形品に対するめっき前処理における表面処理方法であって、塩酸を含有する水溶液で処理する第1エッティング工程と、前記第1エッティング工程の後に界面活性剤水溶液で処理する脱脂工程と、前記脱脂工程の後に、塩酸を含有する水溶液で再びエッティング処理する第2エッティング工程とを備えることを特徴とする。

【0006】 本発明において、ポリフェニレンエーテルとポリアミドアロイ樹脂とは、ポリフェニレンエーテルおよびポリアミドを主成分とする組成物であって、例えば特開昭60-58463号、特開昭61-21146号、特開昭61-120855号、特開昭61-296061号、特開昭62-81449号、特開昭62-127339号、特開昭62-240354号、特開昭62-250050号、特開昭62-257962号、特開昭62-270654号、特開昭62-273256号、特開昭63-10655号、特表昭59-500771号、および特表昭61-502195号の各公報等に記載されているポリフェニレンエーテル/ポリアミド組成物をいう。

【0007】

【作用】 以下本発明の実施態様の一例を工程順に説明する。本発明方法においては、PPE/PA樹脂成形品は、先ず次の三工程によってエッティング処理される。

【0008】 すなわち、第一工程としては、36%塩酸を150~300ml/l含有する水溶液に1~10分間、20~50℃で浸漬する。ここで塩酸水溶液には必要に応じてカチオン、ノニオンまたはアニオン系の界面活性剤が添加される。

【0009】 添加される界面活性剤の例としては、カチオン系界面活性剤としては、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オキシエチレンドデシルアミン、オクタデシルアミン酢酸塩等が挙げられる。また、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート等が挙げられる。さらに、アニオン系界面活性剤としては、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。これらの界面活性剤を含有させることにより溶解した樹脂の再付着を防止し、めっき被膜の密着・外観を更に向上させることが出来る。

【0010】 また、このエッティング液には、必要に応じて無機塩が添加される。無機塩としては縮合リン酸塩

(3)

3

(たとえばトリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウムなど) 硫酸ナトリウム、塩化ナトリウムなどが挙げられる。

【0011】次に、第二工程において、酸を含まない界面活性剤水溶液に、1~30分間、pH 5~9、温度20~50℃で浸漬する。ここで用いられる界面活性剤は、上記のものと同様であるが樹脂成形品の汚れの種類によって適宜選択される。たとえば、ノイゲンET135(第一工業製薬株式会社製)等を濃度0.5~3%となるように添加する。

【0012】更に、第三工程として、36%塩酸を150~300ml/1含有する水溶液に1~10分間、20~50℃で浸漬する。必要に応じて第一工程と同様、界面活性剤や無機塩が添加される。第一工程と第三工程の塩酸濃度、界面活性剤や無機塩の種類、量は同じであっても、また、別々に選ばれても良く、特にこの点は制限されるものではない。

【0013】上記エッティング以降は、常法により順次増感、活性化、無電解めっき処理が施されるが、エッティング後、増感処理の前に、酸水溶液に浸漬されることが好ましい。酸としては限定されないが、36%塩酸10~100ml/1程度のものを用いることが好ましい。

【0014】増感・活性化処理は無電解めっきの触媒核となるパラジウムを樹脂表面に吸着させる処理であるが、その処理方法としては、通常ABS樹脂などのプラスチックスめっきで使用されている。キャタリストーアクセレーター法及びセンシタイザーアクチベーター法またはポリアミド樹脂・スルホール基板等のめっきに使用されるパラジウム溶液浸漬-還元溶液浸漬法のいずれも使用できる。

【0015】ここで言うキャタリストとは、パラジウムとスズのヨロイドを塩酸または塩化ナトリウム等の塩化物あるいはこれらの混合水溶液に希釈した溶液で、処理条件としては、塩化パラジウム30mg/1以上、塩化第一スズ1g/1以上、塩酸30ml/1(36%HC1)あるいは、塩化ナトリウム10g/1以上の濃度で、20℃以上、1分以上浸漬するのが良い。水洗後、アクセレーター溶液に浸漬する。

【0016】アクセレーター溶液としては、塩酸、硫酸等の鉱酸水溶液及びこれらの混合水溶液、または水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ性水溶液及びこれらの混合水溶液が使用される。処理条件としては、塩酸溶液は30~150ml/1(36%HC1)、20~50℃、1~10分で、硫酸溶液は50~150ml/1(98%H₂SO₄)、30~60℃、1~10分浸漬するのが良い。また、酸性水溶液のアクセレーターを用いた場合、アクセレーター浸漬後水洗し、アルカリ性の水溶液に浸漬することにより(ポストし、アクセレーター)、更に無電解めっきの樹脂への付き回* 第一工程(エッティング処理液)

特開平7-330934

4

*りが向上する。ポストアクセレーター溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液が使用でき、処理条件としては、5~50g/1、10~40℃、0.5~5分浸漬するのが良い。アルカリ性水溶液のアクセレーターの使用条件は、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを5~50g/1、10~50℃、1~10分処理するのが好ましい。

【0017】センシタイザーアクチベーターの処理条件としては、センシタイザーは塩化第一スズ0.5~50g/1を塩酸(36%HC1)0.5~100ml/1で溶解し、水で1:1に合わせた後10~40℃、0.5~10分浸漬する。水洗後アクセレーターに浸漬するが、アクセレーターとしては、塩化パラジウム0.05~1g/1を塩酸0.05~100ml/1(36%HC1)に溶解し、水で1:1に合わせた後、10~50℃、0.5~10分浸漬するのが好ましい。

【0018】パラジウム溶液浸漬-還元溶液浸漬法に用いるパラジウム溶液とは、無機あるいは有機のパラジウム塩を塩酸、硝酸等の鉱酸または酢酸、クエン酸等の有機酸に溶解したもの、あるいはパラジウムのキレート剤を含むアルカリ性溶液に溶解したものが使用出来る。水洗後、還元溶液に浸漬するが、還元溶液には次亜リン酸、アミノボラン、水素化ホウ素、ヒドラジン、ホルマリン等の還元剤及びこれらの塩類の水溶液を使用することが出来る。好ましい条件としては、塩化パラジウム0.05~1g/1、塩酸0.05~200ml/1、20~40℃、1~10分浸漬し、水洗後、次亜リン酸(50%溶液)5~200ml/1、20~40℃、1~10分浸漬するのが良い。

【0019】前記増感・活性化後水洗を行い、樹脂表面に導電性を与えるため、無電解めっきを行う。無電解めっき液としては、アルカリ性および中性の銅めっき液、またはアルカリ性、中性、酸性のニッケルめっき液、あるいは無電解銅ニッケルめっき液等の現在使用されている全ての無電解めっき液が使用できる。

【0020】以上の処理により無電解めっきを施された樹脂成形品は、表面導電性となるので、以下金属めっきと同様に電解めっきを施すことが出来る。

【0021】

【実施例】以下本発明の実施態様を実施例によって詳細に説明する。

【0022】実施例1

PPE/PA樹脂(三菱油化株式会社製、製品名レマロイB×528A-2)を射出成形し、150×150×3mmの平板を成形した。油汚れのモデルとして潤滑油(三菱石油株式会社製、スライドウエイ68)をガーゼに含ませて、上記平板の表面に塗布し、試験片とした。この試験片を次の三工程でエッティング処理した。

【0023】

(4)		特開平7-330934	
5		6	
塩酸 (36% HCl)	270ml/1		
エッティング液 (キザイ株式会社製EP-エッティングGL)	400ml/1		
水道水	330ml		
エッティング時間	5分		
エッティング温度	35°C		
第二工程 (界面活性剤水溶液)			
界面活性剤 (第一工業製薬株式会社製ノイゲンET135)	2%水溶液		
処理時間	3分		
処理温度	40°C		
第三工程 (エッティング処理液)			
塩酸 (36% HCl)	270ml/1		
エッティング液 (キザイ株式会社製EP-エッティングGL)	400ml/1		
水道水	330ml		
エッティング時間	5分		
エッティング温度	35°C		
エッティング後の試験片に表1に示した工程によって無電解めっきを施した。無電解めっき後の試験片を水洗後、硫酸50ml/1 (98% H2SO4) 溶液で常温、30秒間活性化を行った後、水洗を行い、電気酸性光沢硫酸銅めっき液で、銅めっき20μm、次いで電気半光沢ニッケルめっき、電気光沢ニッケルめっきの順にニッケルめっきを各々10μm、更に電気クロムめっき液でク*		* ロムめっき0.3μmを施した。次いで、めっきを施した試験片を70°C、10時間熱風乾燥を行った。得られためっき品は光沢良好で、外観の優れたものであった。また、密着強度は2.2kg/cmと良好であった。	

20 [0024]

【表1】

表1 エッティング後の無電解めっき工程表

No.	工程名	処理液品	処理条件
1	ポストリンス	36% 塩酸	50ml 室温 1分
2	水洗		
3	触媒付与	EP-アクチGL A* 100ml/1 EP-アクチGL B* 100ml/1	30°C 3分
4	水洗		
5	触媒活性化	EP-アクセGL* 100ml/1	30°C 3分
6	水洗		
7	化学ニッケル	EP-ナイコGL A* 100ml/1 EP-ナイコGL B* 100ml/1	40°C 3分
8	水洗		

* キザイ株式会社製

【0025】実施例2

実施例1と同様に射出成形したPPE/PA樹脂平板を手の平で10往復こすり、手の脂を付着させた試験片とした。この試験片を用いて実施例1と同工程によってめっき処理した。得られためっき品は光沢良好で、外観の優れたものであった。また、密着強度は2.1kg/cm²と良好であった。

【0026】比較例1

※実施例1と同様にPPE/PA樹脂の平板を射出成形にて成形し、半分のみに実施例1と同様に油を塗布し、試験片とした。この試験片を下記条件でエッティングした後、表1の条件で無電解めっきをし、実施例1と同様に電気めっきをし、更に70°C、10時間熱風乾燥を行った。

40 [0027]

※

(エッティング条件)

エッティング液	36% HCl	270ml/1
	EP-エッティングGL	400ml/1
水道水		330ml
エッティング時間		10分
エッティング温度		35°C

(5)

特開平7-330934

7

得られためっき品は、油を塗布しなかった面については光沢のある外観の優れた表面が得られたが、油を塗布した面については、殆どが膨れてしまって、外観評価に耐えるものではなかった。密着強度は油を塗布しなかった面については、2.5 kg/cm²と良好であったが油を塗布した面は、膨れのため評価できなかった。

【0028】比較例2

実施例1と同様に油を塗布した試験片を作成した。実施例1の第一工程のエッティング時間10分とし、第三工程を省略した以外、実施例1と同じ方法でめっき品を得た。密着強度は場所により0.4~1.5 kg/cm²とばらついた。

【0029】比較例3

8

* 実施例1と同様に油を塗布した試験片を作成した。実施例1で第一工程を省略し、第三工程のエッティング時間を10分とした以外、実施例1と同じ方法でめっきを施した。化学めっきを施した時点で膨れが生じ、次工程に進めなかった。

【0030】

【発明の効果】以上述べたように、本発明を用いることによって、油汚れや手の脂等の付着のあるPPE/PA樹脂成形品についても、外観品質に優れた良好な密着強度を有するめっき品を製造することが出来、生産の不良を無くすることが出来る優れた効果を奏するものである。

10

*

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

C08L 77/00

識別記号

LQV

庁内整理番号

F I

技術表示箇所